



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사 학위논문

**Study of the Noise Characteristics of
Molecular Wires via Scanning Noise
Microscopy**

주사잡음 현미경법을 이용한 유기분자의 전기적 잡음
특성에 관한 연구

2013년 6월

서울대학교 대학원
물리·천문 학부
조 덕 형

Study of the Noise Characteristics of Molecular Wires via Scanning Noise Microscopy

(주사잡음 현미경법을 이용한 유기분자의 전기적
잡음 특성에 관한 연구)

지도 교수 홍 승 훈

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함
2013년 6월

서울대학교 대학원
물리·천문학부
조 덕 형

조덕형의 이학석사 학위논문을 인준함
2013년 6월

위 원 장	박	윤	(인)
부위원장	홍 승 훈		(인)
위 원	제 원 호		(인)

Study of the Noise Characteristics of Molecular Wires via Scanning Noise Microscopy

Duckhyung Cho

**Supervised by
Professor Seunghun Hong**

*A Dissertation Submitted to the Faculty of
Seoul National University
in Partial Fulfillment of the Requirements for the De-
gree of Master of Philosophy*

June 2013

**Department of Physics and Astronomy
Graduate School
Seoul National University**

초록

원자 현미경을 이용한 scanning noise microscopy (SNM) 방법을 활용하여 다양한 유기분자의 전기적 잡음(electrical noise) 특성을 비교, 연구하기 위한 방법을 개발하였다. 다양한 유기 분자들을 금속표면 위에 patterning 하였으며, SNM 방법을 이용하여 그 표면 위에서의 전기적 잡음의 지도를 얻었다. 이렇게 얻은 전기적 잡음의 지도를 분석하여, 표면 위에 있는 서로 다른 분자들의 전기적 잡음 특성을 직접 비교할 수 있었다. 이 방법으로 다양한 길이의 alkanethiol 분자의 전기적 잡음 특성을 연구하여 분자의 길이와 전기적 잡음의 크기 사이의 관계를 밝혔다. 또한, 분자 구조가 전기적 잡음 특성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 분자구조에 벤젠고리를 포함한 분자와 그렇지 않은 분자의 전기적 잡음 특성을 비교하였다.

주요어:

잡음주사 현미경법, 유기 분자, $1/f$ 잡음, 원자 현미경

학번: 2011-23279

차례

초록	1
1. 서론.....	4
2. 실험 방법	7
2.1 미세접촉 인쇄방법	8
2.2 Scanning Noise Microscopy 측정방법	9
3. 실험 결과 및 토의.....	11
3.1 유기 분자의 전기적 잡음 특성	12
3.2 길이가 다른 분자들의 전기적 잡음 특성 비교	16
3.2 구조가 다른 분자들의 전기적 잡음 특성 비교	18
4. 요약	21
참고	22

그림 목록

[그림 1] 미세접촉 인쇄방법 개략도	8
[그림 2] Scanning Noise Microscopy 시스템 개략도.....	9
[그림 3] MUA 로 패터닝된 금 표면의 C-AFM 측정결과.....	12
[그림 4] MUA 로 패터닝된 금 표면의 Scaling Factor 의 지도.....	14
[그림 5] C11/C9 분자들로 패터닝된 금 표면의 C-AFM 측정결과.....	16
[그림 6] 길이가 다른 분자들의 저항에 따른 PSD 값의 크기 그래프..	17
[그림 7] MUA/MPD 패터닝된 표면의 SNM 측정결과.....	19
[그림 8] MUA 와 MPD 위에서 측정한 PSD 스펙트럼	20

1. 서론

최근 실리콘 등 기존의 무기재료에 기반한 전자 소자에서 벗어나 다양한 유기 분자를 전자 소자에 응용하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있으며, 그 결과 유기 메모리 소자, 유기 반도체 소자 등 다양한 종류의 유기 전자소자들이 개발되었다 [1-6]. 더불어, 유기 전자 소자의 작동원리를 이해하고 성능을 개선하기 위하여 유기분자를 통한 전기 전도의 원리와 특성이 활발히 연구되고 있고 [7-13], 특히 유기분자를 통하여 흐르는 전류에서 발생하는 전기적 잡음(electrical noise)은 유기분자의 전기전도 원리를 이해하는데 많은 도움을 주는 중요한 특성으로서 최근 들어 큰 관심을 끌고 있다 [14-24]. 한편, 유기 분자의 전기적 특성을 측정하기 위하여 금속-유기분자-금속 구조를 만드는 다양한 방법들이 개발되었다 [25,26]. 하지만 이러한 단일 분자 크기 구조에서의 측정 환경을 완벽히 조절하는 것은 불가능하다. 따라서, 이러한 조절 불가능한 환경변수들 때문에 서로 다른 분자들에 대하여 각각 측정된 전기 잡음 특성을

비교하고 분석하여 분자의 종류에 따른 전기적 잡음의 특성을 신뢰성 있게 연구하는 것은 매우 힘들었고, 현재까지 굉장히 제한 적인 연구 결과만 보고되었다.

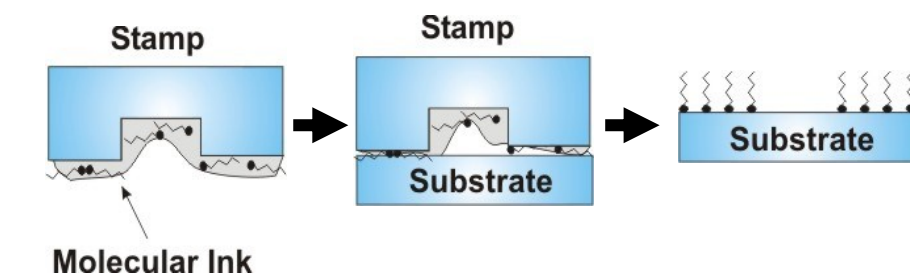
본 연구에서는 conductive AFM 에 기반한 scanning noise microscopy (SNM) 방법을 활용하여 다양한 유기분자의 전기적 잡음 특성을 신뢰성 있게 비교, 연구하기 위한 방법을 개발하였다. 이 방법에서는, 연구하고자 하는 유기 분자들을 micro-contact printing 방법으로 금속표면 위에 패터닝 하였다. 다음으로, SNM 을 이용하여 분자들로 패터닝된 표면 위에서의 noise power spectral density (PSD)의 지도를 얻었다. 이렇게 얻은 전기적 잡음의 지도를 분석하여, 표면 위에 있는 서로 다른 분자들의 전기적 잡음 특성을 직접 비교할 수 있었고, 그 결과를 바탕으로 분자의 구조가 전기적 잡음에 미치는 영향을 연구할 수 있었다. 이 방법을 사용하여 동시에 하나의 샘플위에서 서로다른 분자의 전기적 잡음 특성을 동시에 얻음으로서, 기존 방법에서 문제가 되던 환경요인의 영향을 최소화 할 수 있었다. 이 방법으로 본 연구에서는 다양한 길이의 alkanethiol 분자들을 사용하여 분자의 길이와 전기적 잡음 특성의 관계를

연구하였다. 또한, 분자 구조가 전기적 잡음 특성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 분자구조에 벤젠고리를 포함한 분자와 그렇지 않은 분자의 전기적 잡음 특성을 비교하였다. SNM 을 이용한 유기 분자의 전기적 잡음 연구 방법은 다양한 종류의 유기 분자의 전기적 잡음 성질을 연구하는데에 유용하게 쓰일 수 있을 것이다.

2. 실험 방법

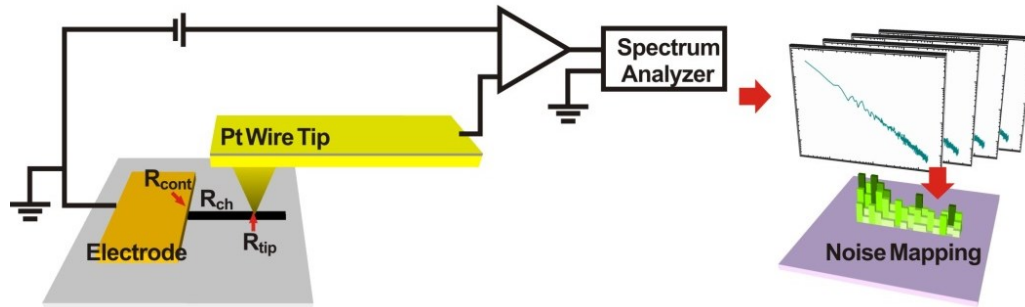
2.1 미세접촉 인쇄방법

본 연구에서는 유기 분자의 monolayer를 금속 표면 위에 patterning 하기 위하여 미세접촉 인쇄방법 (micro-contact printing) 을 사용하였다. [그림1]은 미세접촉 인쇄방법의 개략도를 보여준다. 미세접촉 인쇄방법을 사용하여 유기 분자들은 원하는 표면에 붙이기 위하여 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 로 만들어진 고분자 도장을 사용하였다. 먼저, 포토리소그래피 (photolithography) 를 이용하여 원하는 무늬를 갖는 PDMS 도장을 만들었다. 준비된 PDMS 도장에 원하는 분자의 용액을 잉크처럼 찍은 후 원하는 금속 표면에 접촉시켜 [그림1]에서 볼 수 있듯이 도장과 직접 접촉한 부분에만 분자를 patterning 한다.



[그림1] 미세접촉 인쇄방법 개략도.

2.2 Scanning Noise Microscopy 측정방법



[그림 2] Scanning Noise Microscopy 시스템 개략도.

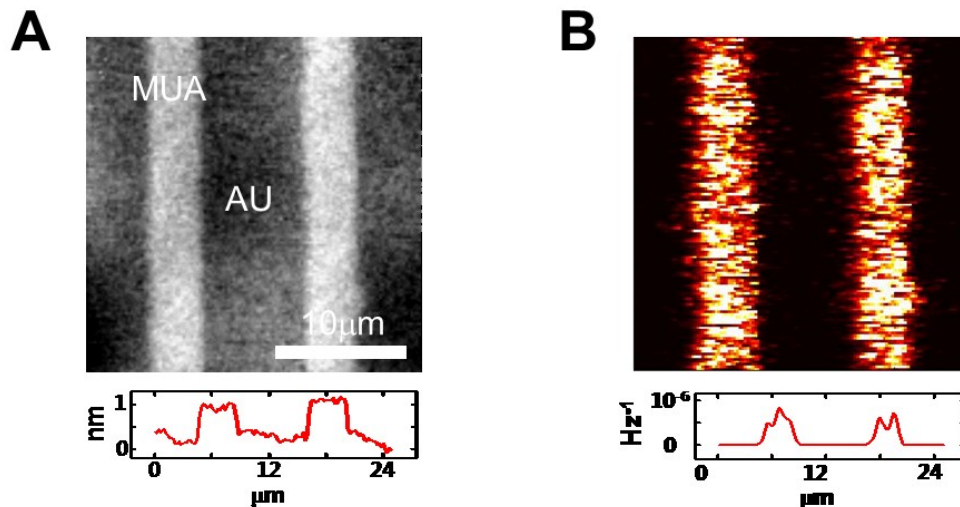
[그림 2]는 scanning noise microscopy (SNM) 시스템의 setup 을 보여준다 [27]. 소자 표면위의 원하는 곳에서의 전기 잡음을 측정하기 위하여 conductive-AFM (XE-70, Park Systems) 시스템을 이용하였다. 보통 사용하는 실리콘을 금속으로 코팅한 tip 은 측정 도중 금속 코팅이 벗겨지는 등의 문제가 있을 수 있기에, 우리는 표면의 전기 신호를 최대한 안정적으로 측정하기 위하여 전체가 백금(Pt)으로 이루어진 AFM tip (25Pt300B, Park Systems)을 사용하였다. 소자 표면의 원하는 곳에 tip 을 위치한 후, 샘플 표면의 금속과 AFM tip 사이에 전압을 걸고 금속과 탐침사이의 분자를 통하여 흐르는 전류를 얻는다. 이 전류를 low-noise preamplifier (SR570, Stanford

Research Systems)를 이용하여 전압 신호로 증폭한 후, homemade spectrum analyzer 를 이용하여 증폭된 신호로부터 원하는 주파수의 noise power spectral density (PSD) 값을 얻을 수 있었다 [27]. 이 시스템을 사용하여, 우리는 소자위에서 AFM topography 와 current 지도와 함께, 특정 주파수에서의 PSD 의 지도를 얻을 수 있었다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1 유기분자의 전기적 잡음 특성

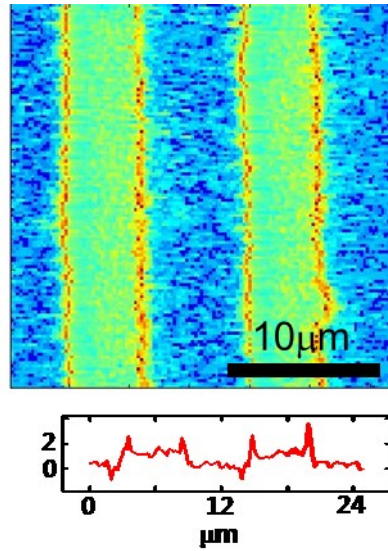
유기분자의 전기적 잡음 특성을 연구하기 위하여 금(gold) 표면 위에 mercaptoundecanoic acid (MUA) 분자의 선형 패턴을 증착 하고 SNM 방법을 통하여 연구하였다. [그림3-A]는 MUA monolayer를 patterning 한 후 측정한 AFM topography image 이다. MUA 분자막의 높이는 1.0 nm 로 측정되었고, 이는 MUA 분자들이 monolayer 로 잘 증착 되었음을 보여준다. [그림3-B]는 SNM 방법으로 얻은 MUA-patterned Au film 의 57Hz 에서의 current-normalized PSD의 지도이다.



[그림3] MUA 로 패터닝된 금 표면의 C-AFM 측정결과. (a) .AFM topography 사진. (b) Current-normalized PSD 지도

MUA monolayer 영역의 PSD 값은 10^{-6} Hz^{-1} 정도로 금 표면에서의 값 10^{-12} Hz^{-1} 보다 훨씬 낮음을 확인할 수 있다. 이는 MUA 분자가 상대적으로 큰 전기적 잡음을 생성한다는 것을 보여준다. 반면, 금 표면 위에서의 PSD 값은 매우 작다. 만약 AFM tip 과 금 표면의 접촉 상태가 불안정 하여 측정하는 동안 접촉상태가 무작위하게 변할 수 있다면, 이러한 변화는 원치 않는 전기적 잡음을 만들어 낼 수 있을 것이다. 따라서, 금 표면에서 측정된 PSD 값이 매우 작다는 사실은 AFM tip 과 금 표면의 접촉상태가 매우 좋아 AFM 측정도중 불안정한 접촉으로 인한 잡음은 무시할 수 있음을 보여준다.

일반적으로 전기소자의 저주파 잡음은 주파수가 증가하면 감소하는 특성을 보인다. 특히, 기존의 연구결과 무기물질을 기반으로 한 많은 소자들이 $1/f$ 의 특성을 가지는 전기적 잡음을 만들어 낸다는 것이 보고되었다 [23]. 유기 분자에서 발생하는 noise PSD의 주파수에 따른 경향성을 연구하기 위하여, 여러 주파수에서 측정한 current-normalized PSD (S/I^2)의 지도에서 각점의 데이터들을 각각, $S/I^2 \sim A/f^\alpha$ 로 fitting 하여 scaling parameter α 를 구해 보았다. [그림4]는 그 결과이다. 그림에서 확인할 수 있듯이, MUA 분자막의 PSD는 $1/f^2$ 특성을 보인다.



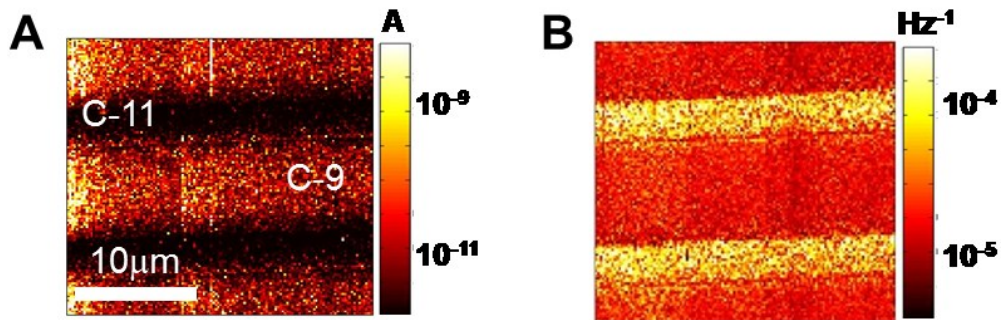
[그림4] MUA 로 패터닝된 금 표면의 Scaling Factor의 지도.

하지만, 금 위에서의 PSD는 일반적인 $1/f$ 특성을 보인다. 전기잡음의 생성원리를 설명하는 하나의 가설인 number fluctuation model 에 의하면, 전기적 잡음은 localized electronic state에 의한 charge carrier의 trap과 release 에 의하여 발생한다. 특히, 어떤 localized state의 trap/release 과정이 time-constant τ 인 random process 라면, 이 state에 의하여 생성되는 전기적 잡음은 $1/f^2$ 특성을 가진다 [23]. 하지만, 실제 소자에는 각기 다른 time constant를 가진 localized state들이 여러 개 존재하고, 각 state들의 효과들이 중첩되면 PSD는 그결과 $1/f$ 특성을 가지게 된다.

이것은 왜 일반적인 소자들이 $1/f$ 잡음 특성을 가지게 되는지 설명해 준다. 앞서 설명한 number fluctuation 가설을 참조하면 MUA 분자들에 서 관찰되는 $1/f^2$ 잡음은, 금속표면과 AFM tip 사이의 MUA 분자가 dominant 한 noise source로서 역할을 보여준다. 반면, 금 표면위에는 이러한 dominant 한 noise source 가 존재하지 않고 따라서 금 표면은 일반적인 $1/f$ 잡음 특성을 보여주는 것이다.

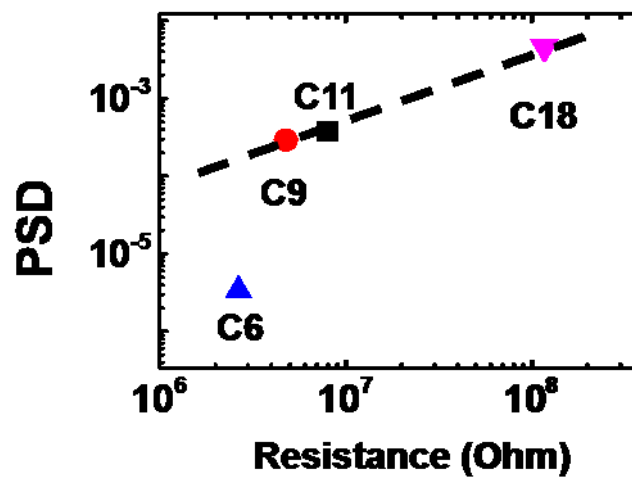
3.2 길이가 다른 분자들의 전기적 잡음 특성 비교

Alkanethiol 분자는 여러 유기 분자 소자에 응용되는 간단한 구조의 분자이다. SNM 을 이용하여 길이가 다른 alkanethiol 분자들의 PSD 를 측정하고 비교하였다. [그림 5-A,B]는 탄소 9 개와 11 개를 포함한 alkanethiol 분자들을 패터닝 한 후 측정한 current 와 PSD image 이다. 전류 값은 길이가 짧은 분자 (C-9) 위에서 더 크게 측정되었다. 반면, 그림 에서 current-normalized PSD 값은 길이가 긴 분자(C-11)에서 더 크게 측정되었다. 기존의 연구들은 graphene 이나 CNT 기반한 channel 의 경우 channel 의 저항과 전기적 잡음의 크기가 비례한다는 사실이 보고 되었다 [28]. 우리의 결과는 유기분자의



[그림 5] C11/C9 분자들로 패터닝된 금 표면의 C-AFM 측정결과. (a) AFM current 사진. (b) Current-normalized PSD 지도.

저항과 PSD 값 역시 비례 관계가 성립한다는 것을 보여준다. [그림 6]의 그래프는 길이가 다른 여러 alkanethiol 분자들에서 측정한 PSD 값과 분자의 저항값 사이의 관계를 보여준다. 그래프에서 점선으로 표시된 선의 기울기는 0.8 이다. 이 그래프는, alkanethiol 분자의 저항과 PSD 는 비례관계가 있음을 확실히 보여준다.

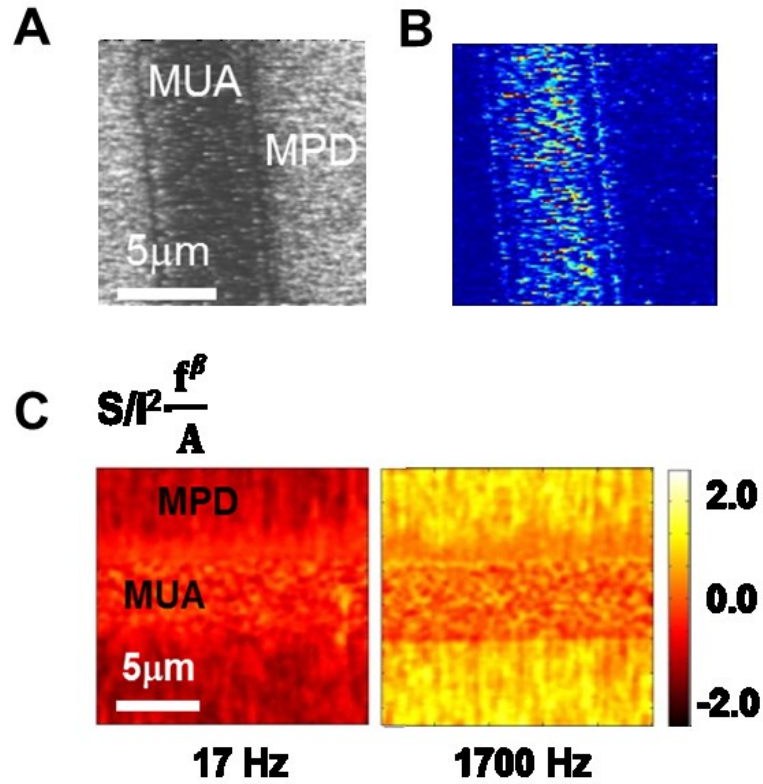


[그림 6] 길이가 다른 분자들의 저항에 따른 PSD 값의 크기 그래프.

3.3 구조가 다른 분자들의 전기적 잡음 특성 비교

다음으로 분자의 구조가 전기적 잡음에 미치는 영향을 연구하기 위하여 벤젠링을 가지고 있는 분자 2-mercaptopyridine (MPD) 와 벤젠링을 가지고 있지 않은 11-mercaptopundecanoic acid (MUA) 분자의 전기적 잡음 특성을 비교하였다. [그림7-A,B]는 각각 MPD와 MUA로 패터닝된 샘플의 AFM topography 와 noise PSD image 이다. Topography image는 MUA와 MPD가 잘 패터닝 되었음을 보여준다. PSD 값은 저항 값이 큰 MUA 분자에서 크게 측정되었는데 이것은 앞서 alkanethiol 분자에 대한 측정 결과와 일치한다.

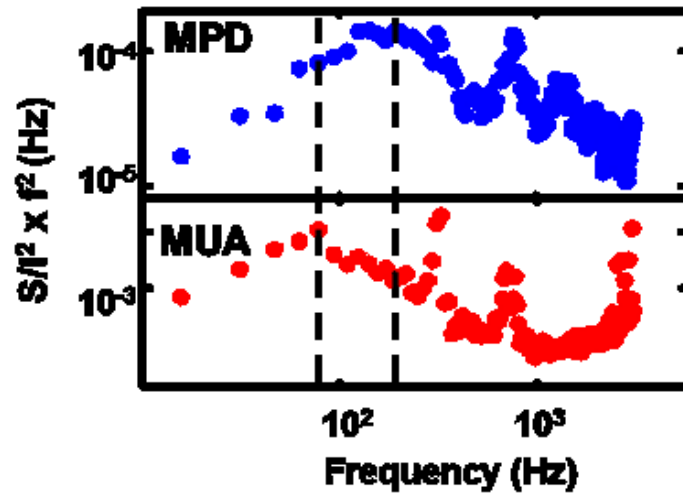
앞서, 측정된 current-normalized PSD (S/I^2) 는 scaling parameter α 를 이용하여 A/f^α 로 fitting 되었다. 측정된 PSD 값이 A/f^α 로부터 얼마나 벗어나는지 확인하기 위하여 다양한 주파수에서 측정한 PSD 지도들로부터 A와 α 를 구하고, 각 PSD 지도에 f^α/A 를 곱하여 $S/I^2 \cdot f^\alpha/A$ 의 지도를 얻어보았다. [그림7-C]는 17 Hz와 1700 Hz 에서의 결과이다. 17Hz에서는 MUA 분자의 $S/I^2 \cdot f^\alpha/A$ 값이 큰 반면, 1700 Hz에서는 MPD 분자의 값이 크다.



[그림7] MUA/MPD 패턴된 표면의 SNM 측정결과. (a) AFM current 사진. (b) Current-normalized PSD 지도. (c) 17 Hz, 1700Hz 에서의 $S/I^2 \cdot f^\beta/A$ 지도.

[그림8]의 그래프는 MUA 분자와 MPD 분자 위에서 FFT network analyzer를 이용하여 측정한 PSD spectrum 에서 얻은 $S/I^2 \cdot f^\alpha/A$ 그래프이다. 두 spectrum 은 각각 80 Hz 와 120 Hz 에서 peak이 있다. 즉, MUA의 peak이 보다 작은 주파수에서 나타난 반면, MPD의 최대 값은 상대적으로 높은 주파수에서 나타난다. 이 결과는 앞서 $S/I^2 \cdot f^\alpha/A$

지도를 통하여 얻은 결과와 일치한다.



[그림8] MUA와 MPD 위에서 측정한 $S/I^2 \cdot f^\alpha/A$ 스펙트럼.

4. 요약

전도성 원자 현미경 (C-AFM)에 기반한 scanning noise microscopy (SNM) 방법을 활용하여 구조가 다른 다양한 유기분자들로 패터닝된 표면위에서 전기적 잡음의 지도를 얻었다. 이렇게 얻은 전기적 잡음의 지도를 분석하여, 여러 유기 분자들의 전기적 잡음 특성을 신뢰성있게 비교할 수 있었다. 이 방법으로 길이가 다른 여러 alkanethiol 분자의 전기적 잡음 특성을 연구하여 분자의 저항이 커지면 전기적 잡음도 커진다는 것을 밝혔다. 또한, 분자 구조가 전기적 잡음 특성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 분자구조에 벤젠고리를 포함한 분자와 그렇지 않은 분자의 전기적 잡음 특성을 비교하였다.

참고

- [1] S. Kim, P. D. Carpenter, R. K. Jean, H. T. Chen, C. W. Zhou, S. Ju, D. B. Janes, *Acs Nano* **2012**, *6*, 7352.
- [2] S. M. Lindsay, *Jpn J Appl Phys* **2002**, *41*, 4867.
- [3] H. L. Chen, X. F. Guo, *Small* **2013**, *9*, 1144.
- [4] J. Chen, J. Su, W. Wang, M. A. Reed, *Physica E* **2003**, *16*, 17.
- [5] K. Namiki, A. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Nishihara, *Chem Commun* **2007**, 4650.
- [6] M. Feng, X. F. Guo, X. Lin, X. B. He, W. Ji, S. X. Du, D. Q. Zhang, D. B. Zhu, H. J. Gao, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 15338.
- [7] F. R. F. Fan, J. P. Yang, L. T. Cai, D. W. Price, S. M. Dirk, D. V. Kosynkin, Y. X. Yao, A. M. Rawlett, J. M. Tour, A. J. Bard, *J Am Chem Soc* **2002**, *124*, 5550.
- [8] S. Datta, W. D. Tian, S. H. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, *Phys Rev Lett* **1997**, *79*, 2530.
- [9] G. C. Solomon, A. Gagliardi, A. Pecchia, T. Frauenheim, A. Di Carlo, J. R. Reimers, N. S. Hush, *Nano Lett* **2006**, *6*, 2431.
- [10] O. Tal, M. Kiguchi, W. H. A. Thijssen, D. Djukic, C. Untiedt, R. H. M. Smit, J. M. van Ruitenbeek, *Phys Rev B* **2009**, *80*.
- [11] W. Y. Wang, T. Lee, M. A. Reed, *Phys Rev B* **2003**, *68*.
- [12] C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, A. Bagrets, A. Arnold, F. Evers, *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 318.
- [13] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay, *Science* **2001**,

294, 571.

- [14] R. Guyon, T. Jonckheere, V. Mujica, A. Crepieux, T. Martin, *J Chem Phys* **2005**, *122*.
- [15] Y. Kihira, T. Shimada, Y. Matsuo, E. Nakamura, T. Hasegawa, *Nano Lett* **2009**, *9*, 1442.
- [16] D. Djukic, J. M. van Ruitenbeek, *Nano Lett* **2006**, *6*, 789.
- [17] A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, *J Phys-Condens Mat* **2008**, *20*.
- [18] H. Rosu, E. Canessa, *Phys Rev E* **1993**, *47*, R3818.
- [19] S. K. Maiti, *Int J Quantum Chem* **2008**, *108*, 135.
- [20] N. Neel, J. Kroger, R. Berndt, *Nano Lett* **2011**, *11*, 3593.
- [21] Y. Kim, H. Song, D. Kim, T. Lee, H. Jeong, *Acs Nano* **2010**, *4*, 4426.
- [22] N. CleMent, S. Pleutin, O. Seitz, S. Lenfant, D. Vuillaume, *Phys Rev B* **2007**, *76*.
- [23] R. Ochs, D. Secker, M. Elbing, M. Mayor, H. B. Weber, *Faraday Discuss* **2006**, *131*, 281.
- [24] V. A. Sydoruk, D. Xiang, S. A. Vitusevich, M. V. Petrychuk, A. Vladyka, Y. Zhang, A. Offenhausser, V. A. Kochelap, A. E. Belyaev, D. Mayer, *J Appl Phys* **2012**, *112*.
- [25] D. Scaini, M. Castronovo, L. Casalis, G. Scoles, *Acs Nano* **2008**, *2*, 507.
- [26] T. Ishida, W. Mizutani, Y. Aya, H. Ogiso, S. Sasaki, H. Tokumoto, *J Phys Chem B* **2002**, *106*, 5886.
- [27] M. G. Sung, H. Lee, K. Heo, K. E. Byun, T. Kim, D. H. Seo, S. Seo, S. Hong, *Acs Nano* **2011**, *5*, 8620.
- [28] Y. M. Lin, P. Avouris, *Nano Lett* **2008**, *8*, 2119.